

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012364830

WPI Acc No: 1999-170937/ **199915**

XRAM Acc No: C99-050254

XRPX Acc No: N99-124960

**Toner prepн. for development of static images - by melting and kneading the resin, the colourant, a charging-controlling agent, a wax and other ingredients, crushing the kneaded prod. after cooling and classifying the crushed prod.**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11024312	A	19990129	JP 97190610	A	19970701	199915 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97190610 A 19970701

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11024312	A	17	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 11024312 A

An electrophotographic toner for development of static images in which a colourant is dispersed in a binder resin uses a binder resin of a vol. average particle size of 5-20 microns. Pref. the resin consists of a polyester resin composed of (A) polycarboxylic acid components and (B) polyol components. (B) contains, at least as a part, (B1) an oxyalkylene ether of a novolak type phenol resin and is present in the toner with conditions of (1) being free of the tetrahydrofuran insoluble and (2) contg. 5-20 wt.% of a component of a molecular wt. of 1 x 10<sup>7</sup> or higher. Pref. the resin is a blend of the polyester resin with a vinyl resin. Pref. the resin has a main peak at 2,000-10,000 in the distribution of molecular wts. of the tetrahydrofuran soluble, measured by gel permeation chromatography, and the content of the portion of up to 10,000 molecular wts. is 50-70 wt.%.

Also claimed is prepн. of the toner comprising melting and kneading the resin, the colourant, a charging-controlling agent, a wax and other ingredients, crushing the kneaded prod. after cooling and classifying the crushed prod., and characterised by mixing, in a powder state, 1 pt. wt. of the colourant with 1-20 pts. wt. of the binder resin in a pre-mixing process prior to the melting and kneading.

USE - The toner is typically used in electrophotography, static recording and static printing.

ADVANTAGE - The resin ensures uniform dispersion of colourants with small particle sizes, resulting in toners dispersed with pigments in microscopic form and having high image quality. The toner has a wide ranges of fixing temps., ranging from temps. for low-temp. fixing to hot offset.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-24312

(43)公開日 平成11年(1999)1月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/09

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/08  
3 2 1  
3 2 5  
3 3 1  
3 6 1  
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平9-190610

(22)出願日 平成9年(1997)7月1日

(71)出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72)発明者 前川 陽一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 江本 茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 着色剤等をバインダー樹脂内に均一に分散させたトナーを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂に着色剤等を分散させたトナーにおいて、原材料粉体混合時に、バインダー樹脂の体積平均粒径を小さくしておく(5~20μm)ことにより、着色剤等の分散を向上させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともバインダー樹脂に着色剤を分散させてなる電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂として体積平均粒径5~20μmのものを使用したことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】前記バインダー樹脂がポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂であり、ポリオール成分(B)の少なくとも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)であり、しかも下記(イ)及び(ロ)の状態でトナー中に存在していることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

(イ) テトラヒドロフラン不溶解分を含まないこと、  
(ロ) 分子量 $1 \times 10^7$ 以上の成分を5~20重量%含有すること。

【請求項3】前記バインダー樹脂が、ポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂に、ビニル樹脂をブレンドしたものからなることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】前記バインダー樹脂は、そのテトラヒドロフラン溶解分のゲルパーキューションクロマトグラフ(GPC)による分子量分布において2000~10000の領域にメインピークを有し、かつ、分子量1000以下が50~70重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】前記着色剤がカーボンブラックであり、そのBETで測定した比表面積が100~150m<sup>2</sup>/gで、pHが7未満であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】バインダー樹脂と着色剤、帯電制御剤、ワックスその他の原材料を溶融混練し、冷却後粉碎し、分級してトナーを製造する方法において、該溶融混練に先立つ原材料のブレ混合工程で、請求項5に記載の着色剤1重量部に対し請求項1~4のいずれかに記載のバインダー樹脂を1~20重量部の割合で粉体混合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項7】バインダー樹脂と着色剤、荷電制御剤、ワックスその他の原材料を溶融混練し、冷却後粉碎し、分級してトナーを製造する方法において、該溶融混練に先立つ原材料のブレ混合工程で、請求項5に記載の着色剤と請求項1~4のいずれかに記載のバインダー樹脂を請求項6に示す割合に従がい粉碎混合したものを着色剤高分散用のマスター・バッチとし、これに更に体積平均粒径20μm以上のバインダー樹脂、その他の材料を混合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記

録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナー及びその製造方法に関するもので、特にレーザプリンタ用、その他熱ロール定着機構を有する複写機に適した静電荷像現像用トナー(静電荷像現像用磁性一成分トナーを含む)およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】加熱ローラの定着機構を備えた複写装置に使用される現像用トナーは、加熱ローラ表面とトナー像が溶解状態で加圧下で接触するため、トナー像の一部がローラの表面を介しペーパーオフセット現象を生じさせる。オフセット現象を回避するための手段として、結着樹脂として架橋された重合体を用いたトナー(特公昭51-23354号公報)や、ポリプロピレン、ポリエチレン等の低分子量のポリオレフィンを含有させたトナー(特開昭49-6523号公報)などが提案されている。これらの方々に従がえば、耐オフセット性及び耐摩擦性の改良には効果があるが、同時に定着性まで満足するものは得られていない。

【0003】また、結着樹脂として、低温定着性と高温下での耐オフセット性にすぐれるポリエステル樹脂にその構成単位としてノボラック型フェノール樹脂を用いるものが提案されている。これによれば、耐オフセット、低温定着とともに効果が認められるはずであるが、それらを満足するのに必要な温度巾が十分でないため、双方満足する結果は得られていない。更に、オレフィンを含有するトナーにおいて、オレフィンが比較的軟質であるためわずかな力によりオレフィンが遊離し、これがキャリア粒子の表面に付着して汚染する。この汚染によりトナーとキャリアの摩擦帶電性が大きく阻害され、その結果、帶電不安定さが早期に発生し画像にカブリがみられるようになる。またオレフィンを含有するトナーは流动性が低いため現像部へのトナー供給量が不安定となり画像ムラが発生しやすくなる。

【0004】また従来より、加熱ローラ定着方式では、定着ローラ表面にトナーを付着させないために、例えば定着ローラ表面を弗素系樹脂などのトナーに対して離型性の優れた材料で形成するとともにその表面にさらにシリコーンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して、液体の薄膜でローラ表面を被覆することが行われている。この方法はトナーのオフセット防止する点では極めて有効なものであるが、オフセット防止用液体が加熱されることにより臭気を発生し、またオフセット防止用液体を供給するための装置を必要とするため、複写装置の機構が複雑になるとともに、安定性のよい画像を得るために高い精度が要求されるので、複写装置が高価なものになるという欠点がある。

【0005】これらに加えて、静電荷像現像用トナーが磁性トナーである場合には、定着法として好ましい熱ローラ定着法により磁性トナー像を定着処理すると、磁性トナー中に熱的に溶融しない磁性体粒子が存在するた

め、特に低温低湿の環境条件下において定着不良が発生しやすい問題がある。また、磁性トナーに含有される磁性体粒子が硬質であり、しかも磁性トナー粒子の表面にも露出した状態で磁性体粒子が存在するため、このような磁性トナーを用いて磁気ブラシ現像法により現像を行なうと、潜像担持体の表面に磁気ブラシによる擦過傷が発生しやすく、特に低温低湿の環境条件下においては擦過傷が顕著に発生する。更に、多数回にわたる画像の形成を繰り返すと、上記擦過傷が増大し、その結果、擦過傷が生じやすい有機感光層を備えた潜像担持体を用いた場合に、上記クリーニング不良が著しくなり、擦過傷部分の現像性が低下して画像荒れが顕著となる。

【0006】オフセット現象の生じないトナーを得ることは、定着器に多くの電力を使わず、しかもヒートローラを使用した高速な複写機、いわゆる省力高速複写機への適用を考えると、より困難な問題にあう。即ち、オフセット現象がおこらないためにはトナーに使うバインダーポリマーは、できるだけ強靭であり、かつ十分な溶融流動性が要求される。だが、溶融流動性を持たせるためには相当高温までトナーを加熱しなければならず、このことは省力という要請を満たさないことになる。従って、省力であるためには、低温で定着することが要求され、ガラス転移点および分子量の低い樹脂を使用することが好ましい。しかし、分子量の低い樹脂は当然強靭性がなくオフセット現象を生じやすくなる。

【0007】従来、オフセット防止のためのトナーの強靭化は、通常約10万以上の平均分子量の高分子ポリマー、特にビニル系ポリマーを用いる場合が多い。高分子量ビニルポリマーを用いたトナーを低温で定着させるためには、ポリマーのガラス転移点をブロッキングをおこさない限りできるだけ低く下げるか或いは可塑剤の添加によって定着温度を下げる等の方法がある。しかしながら、これらの方針はただ定着点（完全に定着の行われる最低温度）を下げるだけでなくホットオフセット温度（オフセットのおこりはじめる温度）をも同時に下げてしまい、このため定着点とホットオフセット温度との間の温度範囲、いわゆるフュージング・ラッティチュードを低温側に移動するだけになるという結果を招く。また、重量平均分子量の増大によりホットオフセット温度の下降を防止しようとすると、樹脂の高粘度化のため、ガラス転移点降下や可塑剤添加の効果が減殺され、さらには架橋分が多いことによる粉碎性悪化を伴う。

【0008】一方、ポリエステル樹脂は、ビニル系ポリマーと異なりガラス転移点が低く、しかも低分子量の樹脂を容易に得ることができる。このことは低温定着性トナーが容易に得られることを意味する。しかしながら、ポリエステル樹脂は低分子量樹脂であるためオフセットの程度がはげしくヒートローラ用トナーには、そのままでは使用することはできない。

【0009】そこで、ビニル系ポリマーの高温までオフ

セットのおこらない性質とポリエステルの低温においても定着可能であるという両者の長所を生かすために、両方の樹脂をブレンドすることが考えられ、例えば特開昭54-114245号公報に記載されている。だが、高分子量のビニル系ポリマーと低分子量のポリエステル樹脂では、樹脂同士の相溶性が悪く不均一な分散状態となる。特に両者の分子量が異なるほど相溶性が悪化し、分散状態を位相差顕微鏡などで観察すると海の中に島があるような状態で観察される。こうしたことば相溶性の悪いプラスチックをブレンドした時にも観察され、海島理論として、プラスチックス、13、No. 9, 1 (1962) に掲載されている。

【0010】トナー樹脂中に上記のような海島が形成されると、トナーの他の成分である染料のような極性制御剤やカーボンブラック、磁性体等の着色剤は分散が不十分となり、くり返しコピーで逆帯電トナーなどが発生し、いわゆるかぶりが発生する。他方、ポリエステル樹脂とビニル系ポリマーとの分散性を改良するために、両者に共通セグメントを導入し、グラフト共重合体を形成する方法も提案されている。しかし、このような共重合体になった樹脂では、耐ホットオフセット性及び低温定着性の互いの樹脂の長所を生かせず平均化されてしまう。

【0011】また、静電荷像現像用トナーとして伝着品質のほかに画像品質も重要な品質項目である。画像品質、特に、カブリの原因、改良については弱帶電成分、逆帯電成分を減少させるための様々な帶電制御剤の開発、流動性、帶電立ち上がりを改善するためトナー表面に様々な物質を添加する技術また表面形状の制御などが試みられている。さらに、帶電制御剤、着色剤をバインダー樹脂内に効率良く小粒径で均一に分散させるため様々な溶融混練技術が提案されている。上記したような試みによって画像品質、カブリの改良が検討されているが、いまだ解決するには至っていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、ミクロ顔料分散型トナーの開発による画像品質とくに、カブリを改良することにある。本発明の第二の目的は熱ローラ定着方式に適し、低温定着が行え、かつ、ホットオフセット性の優れた静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。本発明の第三の目的は、帶電環境安定性の良好な静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。本発明の第四の目的は、粉碎式トナー生産ラインにおいてトナー混練時動力負荷の少ないバインダー樹脂を提供し、高い生産性（材料の粉碎性）を発揮させることのできる静電荷像現像用トナー及びその製造方法の提供にある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、バインダー樹脂に着色剤等を分散させてなる

静電荷像現像用トナーにおいて原材料粉体混合時のバインダー樹脂の体積平均粒径を小粒径化することにより着色剤の分散を向上させ、さらにバインダー樹脂の物性、着色剤の物性、トナーの製造工程を規定して得られたトナーが上記目的に適合することを見いだし、本発明を完成するに至った。本発明によれば、(1)少なくともバインダー樹脂に着色剤を分散させてなる電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂として体積平均粒径5~20μmのものを使用したことを特徴とする静電荷像現像用トナー、(2)前記(1)において、バインダー樹脂がポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂であり、ポリオール成分(B)の少なくとも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)であり、しかも下記(イ)及び(ロ)の状態でトナー中に存在していることを特徴とする静電荷像現像用トナー、(イ)テトラヒドロフラン不溶解分を含まないこと、(ロ)分子量 $1 \times 10^7$ 以上の成分を5~20重量%含有すること、が提供される。

【0014】また、本発明によれば、(3)前記(1)又は(2)において、バインダー樹脂がポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂にビニル樹脂をブレンドしたものからなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。(4)前記(1)(2)又は(3)において、バインダー樹脂はそのテトラヒドロフラン溶解分のゲルパーキューションクロマトグラフ(GPC)による分子量分布が2000~10000の領域にメインピークを有し、かつ、分子量10000以下が50~70重量%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、(5)前記(1)において、着色剤がカーボンブラックであり、そのBETで測定した比表面積が100~150m<sup>2</sup>/gで、pHが7未満であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、(6)前記(1)(2)(3)(4)又は(5)において、バインダー樹脂と着色剤、帯電制御剤、ワックスその他の原材料とを粉体混合する工程いわゆるプレ混合時にバインダー樹脂と着色剤との混合である重量割合が着色剤:バインダー樹脂=1:1~1:20であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、(7)前記(1)(2)(3)(4)(5)又は(6)において、バインダー樹脂と着色剤とを混合したものと着色剤高分散用のマスター・バッチとし、さらに体積平均粒径20μm以上のバインダー樹脂、その他の材料とを粉体混合することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、が提供される。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明者らの研究によれば、数種類の原材料を計量、材料粉体混合、溶融混練、微粉碎、分級、添加剤混合の工程を経て製造されるバインダー樹脂に着色剤等を

分散させてなる静電荷像現像用トナーにおいては、原材料粉体混合工程でのバインダー樹脂の粒径、物性、着色剤の物性、混合比率生産工程を規定することにより、ミクロ顔料分散型のトナーが得られ、画像品質の向上、低温定着、高生産性を達成できることがわかった。

【0016】通常トナーを製造する場合はバインダー樹脂に着色剤、ワックス、帯電制御剤、磁性粉末など数種類の物質を均一かつ微細に分散させるため一軸又は二軸の連続混練機、二本又は三本ロールなどバッチ式混練機により100~200°Cで溶融混練される。しかし材料を均一かつ微細に分散させるためには溶融混練の前工程である材料粉体混合工程いわゆるプレ混合工程でのバインダー樹脂の粒径が重要である。通常トナーに用いられるバインダー樹脂は溶液重合、乳化重合又は懸濁重合などの方法によって合成され最終的にはハンマー・ミルなどの機械式粉碎機で粗粉碎され決められたメッシュにて粒径を調整される。メッシュの目開きは1~4mmが一般的である。一方、プレ混合工程で混合される他の原材料、特に着色剤(カーボン)、帯電制御剤の粒径は非常に小さく(カーボンの場合顕微鏡法で測定する1次粒子径が0.01~0.03μm、2次粒径で0.1~0.3μm程度)又比表面積が大きいことから凝集体を作りやすく、プレ混合でのバインダー樹脂への分散が十分でないためその後の溶融混練でも十分に分散されず、画像品質、特にカブリや帶電立ち上がりについて悪影響を及ぼしていた。

【0017】今回、プレ混合工程でのバインダー樹脂の粒径を5~20μmにすることにより上記画像品質が改善されることが分かった。改善のメカニズムとしては、プレ混合でのバインダー樹脂の粒径を5~20μmにすることによりバインダー樹脂の比表面積が大きくなり粒子あたりに付着着色剤の量が増加し、着色剤の凝聚が抑えられ粉体混合での分散の均一が達成された結果、溶融混練において顔料の分散状態が良好になったからである。バインダー樹脂へを小粒径化する方法については一般的な粉碎機であるジェット式エアーミリ機械式粉碎機等が用いられる。バインダー樹脂の粒径が5μmより小さくなるとプレ混合工程での粉面上昇、後工程である溶融混練工程への供給不良、さらにバインダー樹脂自身が凝集体を形成してしまい望ましく無い。また20μmより大きい場合は比表面積の増加の割合が小さいため分散の均一化が達成されにくい。

【0018】また、本発明のトナーは粒径5~20μmの小粒径バインダー樹脂と着色剤との混合比率(重量割合)が着色剤:小粒径バインダー樹脂=1:1~1:20であることが好ましい。小粒径バインダー樹脂の比率が20より大きくなるとトナーとして必要な着色度が得られなくなり画像濃度低下などの問題が発生する。また、1より小さくなるとバインダー樹脂に対する着色剤の量が多すぎてしまい、着色剤が凝集体を形成してしま

いプレ混合で分散の均一が達成されない。さらには、上記小粒径バインダー樹脂と着色剤との混合体を着色剤高分散用のマスター・バッチとして使用することができる。つまりバインダー樹脂と他の数種類の原材料を粉体混合するプレ混合工程において、あらかじめ小粒径バインダー樹脂と着色剤とを粉体混合することにより他の原材料と着色剤との凝集を防ぎ、樹脂と着色剤とを十分に分散させることができる。小粒径バインダー樹脂と着色剤をあらかじめ十分に分散させた混合粉末に、さらに粒径20μm以上のバインダー樹脂樹脂や他の原材料を追加混合することによりプレ混合でのいっそうの粉体均一性が確保できる。

【0019】本発明トナーにおけるバインダー樹脂は、ポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂、又はこのポリエステル樹脂にビニル樹脂をブレンドしたものであるが、ポリオール成分(B)の少なくとも一部は(イ)実質的にテトラヒドロフラン不溶解分を含まないで、かつ、(ロ)分子量 $1 \times 10^7$ 以上の成分を5~20重量%含有するノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)である。ここで前記(イ)、(ロ)の状態は、トナー製造における混練的な機械的エネルギーによる分子剪断により得ることができる。なお、前記(ロ)で「分子量 $1 \times 10^7$ 以上」としたのは $10^7$ 以上の分子量は現在のところ測定できないためである。

【0020】また、本発明のトナーはバインダー樹脂のTHF溶解分のGPCによる分子量分布において重量平均分子量が2000~10000の領域にメインピークを有し、かつ、分子量10000以下が50~70重量%含有することにより粉碎性、低温定着性が向上する。THF不溶解分の存在又は分子量 $1 \times 10^7$ 以上の成分が20重量%を超えると定着性の低下や顔料、ワックスの分散性低下が生じる。

【0021】さらに、ポリエステル樹脂特有の環境安定性悪化傾向に対しては空気中の水分の影響が受けにくくするためノボラック型フェノール樹脂を用いると効果があるが、その際、バインダー樹脂のTgを50~65°Cにし、酸価、水酸基を可能な限り減らし酸価が1~5mg KOH/g、水酸基価が30~80mg KOH/g、の範囲にすると低温定着性がさらに向上し、高温環境下での帶電安定性が改善される。

【0022】加えて、ビニル樹脂を樹脂系の30%以下の量でブレンドすると、ビニル樹脂の環境性の良さがポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位としたポリエステル樹脂単独で使用することより更に向上する。この時バインダー樹脂の含水分は(30°C、60%、24時間調湿)で5000ppm以下(好ましくは3000以下)になると高温環境下での帶電安定性はさらに向上する。

【0023】上記の他、さらにホットオフセット性を向

上させる手段として離型性に効果があるワックスを含有させるのが有利である。しかし、ワックスは増すに従いキャリアとのスペント化、帯電制御剤との分散性低下による帶電低下等の問題を引き起こすので、ワックスの分散粒径を2μm以下としてスペント化を防止するのが望ましい。また、クリーニング性を向上させるには、トナー中に粒径0.1μm以下の磁性体粒径を含有させておくのが望ましい。このクリーニング性向上のために添加される磁性体粒子の量はトナー全体の30~50重量%くらいが適当である。

【0024】その他、トナーの定着領域を広げる為(定着とホットオフセットの範囲)トナーの混練中の条件をバインダー樹脂が剪断エネルギーを適度に与えトナー溶融開始温度が最適な領域を得るのも効果的である。この時のトナー溶融範囲を高架式フローテスターにより軟化温度と流出開始温度を測定した結果軟化点が70~85°C、流出開始温度が115~135°Cである。

【0025】従来より、トナー製造においては架橋分(THF(テトラヒドロフラン)不溶解分として測定)の割合とTHF可溶分の割合を工夫することで定着性、粉碎性、ホットオフセットのバランスをとっている。そして、分子量分布に基づく粉碎性と定着性及びホットオフセット等の関係はバインダー樹脂をTHFなどの溶剤に溶すと不溶解分と可溶分に分離でき、可溶分はGPCで分子量分布を測定することができる。

【0026】THF不溶解分と可溶分の分子量分布のピーク位置及び成分量に着目すると、THF不溶解分は定着性に不利に働くがホットオフセットには有効となる。不溶解分が多くなると混練機でトナーを混練する際負荷がかかりすぎるため材料の供給量を少なくしなければならないという生産性に悪い結果や品質がバラツキやすい等の問題を発生させる。

【0027】これまでにも、 $1 \times 10^7$ 未満の分子量域をもつバインダー樹脂を使用したトナーは幾つか知られているが、いずれも満足する結果とはなっていない。本発明者らはこれらについて研究した結果、新しい分子量分布に基づく粉碎性と定着性及びホットオフセット等について既に若干触れた、及び後記の事実を発見した。その結果、ポリエステル樹脂の課題である帶電の環境安定性について、本発明におけるポリエステル樹脂とビニル樹脂とのブレンドタイプのバインダー樹脂は改善され湿度依存性を押さえ、良好な帶電特性を示すトナーを得るに至ったものである。

【0028】ここで、GPCによる測定法を説明しておけば次のとおりである。すなわち、40°Cのヒートチャレンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6重量%に調製した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布

を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数值とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co. 或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

【0029】検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。この様にしてトナーの分子量分布を測定するわけであるが、現在のカラムでは分子量 $10^7$ 以上の検出は実質的に難しい。一方、THF可溶部の中にも実験的にGPCの分子量測定検出限界 $10^7$ 以上の分子量域の存在、つまりミクロゲル分が発見され、かつこの分子量域が定着性、粉碎性、オフセットに影響を与えていている。ミクロゲル分の測定方法としてはトナーの分別方法を利用すると求めることができる。つまりTHFにトナー不溶解な溶剤を加えていき、分子量分布を見ながらTHFとその溶剤の比率を決定してやればよい。

【0030】此の度、THFとイソドデカンの混合溶剤を使用し $25^\circ\text{C}$ において分別を行った。THF/イソドデカンの比率(容量割合)は $2 \pm 0.5 / 3 \pm 1.5$ が適当であり、この比率でトナーを溶解した液がGPCの分子量測定範囲域である。また、THF不溶解分及び分別する場合の試験法は次の様にして行う。トナー約1.0gを秤量しこれにTHF約50gを加えて $20^\circ\text{C}$ で24時間静置する。これをまず遠心分離で分けJIS規格(P3801による)5種Cの定量汎紙を用いて常温で済過する。統いて汎紙残渣が不溶分であり、用いたトナーと汎紙残渣の比(重量%)で表わす。この残渣の中にはカーボン、その他の固体物が存在するので熱分析により別途求める。分別用の溶剤の場合はTHFをこの溶剤に変更すれば良い。THF溶解成分の量からTHF/イソドデカン可溶分及びTHF不溶解分を計算することによりミクロゲル分が算出できる。

【0031】本発明においてポリカルボン酸成分(A)は、2価カルボン酸類(A1)および必要により3価以上のカルボン酸類(A2)からなる。2価カルボン酸類(A1)の具体例としては、(1)マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコーン酸、グルタコーン酸等の炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸；(2)シクロヘキサンジカルボン酸、メチルメジック酸等の炭素数8~20の脂環式ジカルボン酸；(3)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸；(4)イソドデセニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の側鎖に炭素数4~35の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニルコハク酸；並び

に、これら2価カルボン酸の無水物や低級アルキル(メチル、ブチルなど)エステルが挙げられる。

【0032】これらの中では上記(1)、(3)、(4)およびこれらジカルボン酸の無水物や低級アルキルエステルが好ましく、(無水)マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、n-ドデセニル(無水)コハク酸が更に好ましい。(無水)マレイン酸及びフマル酸は反応性が大きい点で好ましく、イソフタル酸及びテレフタル酸はポリエステルのガラス転移温度を高くする点で好ましい。また、アルキルもしくはアルケニル(無水)コハク酸はトナーの粉碎性を良くする利点がある。

【0033】3価以上のポリカルボン酸類(A2)の具体例としては、(1)1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタントラカルボン酸等の炭素数7~20の脂肪族ポリカルボン酸；(2)1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸等の炭素数9~20の脂環式ポリカルボン酸；(3)1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸および1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ビロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸；並びにこれらの無水物や低級アルキル(メチル、ブチル等)エステルが挙げられる。(A2)を用いる場合、これらの中では(3)およびその無水物や低級アルキルエステルが好ましく、特に1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸およびこれらの無水物や低級アルキルエステルが価格及びトナーの耐オフセット性付与の点で好ましい。ポリカルボン酸成分(A)中の(A2)の使用割合は、通常0~30モル%、好ましくは0~20モル%、さらに好ましくは0~10モル%である。

【0034】本発明において、ポリオール成分(B)は、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)、必要により他の2価アルコール類(B2)及び他の3価アルコール類(B3)からなる。

【0035】ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)は、ノボラック型フェノール樹脂(a)と分子中1個のエポキシ環を有する化合物(b)との反応物である。

【0036】ノボラック型フェノール樹脂(a)としては、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸又はバラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸又は酢酸亜鉛などの金属塩を触媒として、フェノール類とアルデヒド類とかの重縮合により製造されるものが挙げられる。

【0037】フェノール類としては、フェノールや炭素数1~35の炭化水素基及び/又はハロゲン基を1個以

上置換基として有する置換フェノールが挙げられる。置換フェノールの具体例としては、クレゾール（オルソ体、メタ体もしくはパラ体）、エチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、スチレン化フェノール、イソプロペニルフェノール、3-クロルフェノール、3-ブロムフェノール、3, 5-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール、3, 5-ジクロルフェノール、2, 4-ジクロルフェノール、3-クロル-5-メチルフェノール、ジクロルキシレノール、ジブロムフェノール、2, 4, 5-トリクロルフェノール、6-フェニル-2-クロルフェノール等が挙げられる。フェノール類は2種以上併用してよい。

【0038】これらの中ではフェノール及び炭化水素基で置換された置換フェノールが好ましく、その中でも特にフェノール、クレゾール、t-ブチルフェノールおよびノニルフェノールが好ましい。フェノールとクレゾールは価格及びトナーの耐オフセット性を付与する点で好ましく、t-ブチルフェノール及びノニルフェノールに代表される炭化水素基で置換された置換フェノールはトナーの帶電量の温度依存性を小さくする点で好ましい。アルデヒド類としては、ホルマリン（各種濃度のホルムアルデヒド溶液）、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。ノボラック型フェノール樹脂（a）の数平均分子量は通常300～8000、好ましくは450～3000、更に好ましくは400～2000である。

【0039】ノボラック型フェノール樹脂（a）中の数平均のフェノール類の核体数は通常3～60、好ましくは3～20、更に好ましくは4～15である。また（a）の軟化点（JIS K2531；環球法による）は、通常40～180°C、好ましくは40～150°C、更に好ましくは50～130°Cである。（a）の軟化点が40°C未満では常温でブロッキングし取り扱いが困難となる。また軟化点が180°Cを越えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こし好ましくない。

【0040】分子1個のエポキシ環を有する化合物（b）の具体例としてはエチレンオキサイド（EO）、1, 2-ブロビレンオキサイド（PO）、1, 2-ブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等を挙げができる。また（b）として炭素数1～20の脂肪族1価アルコールもしくは1価フェノールのグリシルエーテルも使用できる。これらの中ではEOおよび/またはPOが好ましい。

【0041】ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル（B1）を構成する（a）1モルに対する（b）の付加モル数は通常1～30モル、好ましくは2～15モル、更に好ましくは2.5～10モルであり、また（a）中のフェノール性水酸基1個に対する

（b）の平均付加モル数は通常0.1～10モル、好ましくは0.1～4モル、更に好ましくは0.2～2モルである。

【0042】（B1）の数平均分子量は通常300～10000、好ましくは350～5000、更に好ましくは450～3000である。（B1）の数平均分子量が300未満ではトナーの耐オフセット性が充分でなく、10000を越えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こして好ましくない。（B1）の水酸基価（アルコール性及びフェノール性水酸基の合計）は通常10～550、好ましくは50～500、更に好ましくは100～450mg KOH/gである。また、水酸基価のうち、フェノール性水酸基価は通常0～500、好ましくは0～350、更に好ましくは5～250mg KOH/gである。

【0043】（B1）の製法を例示すると、必要により触媒（塩基性触媒又は酸性触媒）の存在下、ノボラック型フェノール樹脂（a）に分子中1個のエポキシ環を有する化合物（b）を付加反応させることによりノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル（B1）が得られる。反応温度は通常20～250°C、好ましくは70～200°Cであり、常圧下、又は加圧下、更には減圧下においても行うことができる。また反応は溶媒（例えばキシレン、ジメチルホルムアミドなど）あるいは他の2価アルコール類（B2）及び/又は他の3価以上のアルコール類（B3）の存在下で行うことができる。

【0044】他の2価アルコール類（B2）としては、例えば（1）エチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の炭素数2～12のアルキレングリコール；（2）ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルキレンエーテルグリコール類；（3）1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の炭素数6～30の脂環式ジオール；および（4）ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；並びに、（5）上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド（EO、PO、ブチレンオキシド等）2～8モル付加物を挙げることができる。（B2）を用いる場合、これらのうち（1）及び（5）が好ましく、（5）が更に好ましい。上記（1）の中ではエチレングリコールは反応速度を増大し、1, 2-ブロビレングリコール及びネオペンチルグリコールは低温定着性の点で好ましい。また、上記（5）の中では、特にビスフェノールAのEO及び/又はPO 2～4モル付加物がトナーに良好な耐オフセッ

ト性を与える点で好ましい。

【0045】他の3価以上のアルコール類(B3)の具体例としては、(1)ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の炭素数3~20の脂肪族多価アルコール；

(2)1,3,5-トリヒドロキシルメチルベンゼン等の炭素数6~20の芳香族多価アルコール；並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物を挙げができる。(B3)を用いる場合、これらの中では(1)の化合物が好ましく、その中でも安価な点からグリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが好ましい。

【0046】ポリオール成分(B)中の(B1)、(B2)、(B3)の構成割合は、それぞれ通常(B1)2~100%、(B2)0~98%、(B3)0~20%、好ましくは(B1)4~70%、(B2)30~96%、(B3)0~10%、更に好ましくは(B1)4~50%、(B2)50~96%、(B3)0~5%であり、B1+B2+B3=100%である。

【0047】本発明におけるポリエステル樹脂に必要によりバインダー樹脂全体の30重量%以下の量でブレンドされるビニル樹脂(ビニル系重合体)は、その成分として、スチレンが50~100重量%、好ましくは60~90重量%重合されたビニル系共重合体を使用するのが好ましい。スチレン共重合量が50重量%未満であると、トナーの熱溶融性が劣り、その結果、定着性が不充分となる傾向にある。

【0048】本発明において、ビニル系重合体の成分となるスチレン以外のビニル系单量体としては、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブキシエチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロベンテニル、メタクリル酸ジシクロベンテニルオキシエチル、メタクリル酸N-ビニル-2-ヒドロリドン、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ジアセトンアクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロベンテニル、アクリル酸N-ビニル-2-ヒドロリドン、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、ジアセトンアクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピレングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロベンテニル、アクリル酸N-ビニル-2-ヒドロリドン、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルビリジン等の1分子中に1個のビニル基を有するビニルモノマーを主成分として用いるが、加えてジビニルベンゼン、グリコールとメタクリル酸或いはアクリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシビラリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスメタクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス

(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビリノ酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラクリレート、トリスアクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌート、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアクリル酸の半エステル化物、ビスフェノール型エボキシ樹脂とメタクリル酸或いはアクリル酸の半エステル化物、アクリル酸グリシジルとメタクリル酸或いはアクリル酸の半エステル化物等の1分子中に2個以上のビニル基を有するビニルモノマーを使用する。

【0049】これらのうち、好ましいビニル系单量体としては、1分子中に1個のビニル基を有するビニル系单量体では、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等であり、特にスチレン並びにアルキル基に1~5個の炭素原子を有するメタクリル酸或いはアクリル酸のアルキルエステルが好ましい。1分子中に2個以上のビニル基を有するビニル系单量体では、ジビニルベンゼン、炭素原子数2~6のメチレングリコールのジメタクリレート及びジアクリレート等が好ましい。

【0050】これらの单量体は、合計が100重量%になるように配合される。このうち、1分子中に2個以上のビニル基を有するビニル系单量体の量は0.1~1重量%であるのが好ましい。

【0051】上記の单量体又は单量体混合物は、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合等、任意の方法で重合させることができるが、経済性、製造時の安定性等の点から、水性懸濁重合によって製造するのが好ましい。

【0052】上記の单量体又は单量体混合物の重合に用いられるラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過安息香酸2-エチルヘキシル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化イソブチリル、過酸化オクタノイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、4, 4, 6-トリメチルシクロヘキサンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、シクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、

シクロヘキサンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、2-オクタノンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、アセトンジ-tert-ブチルペルオキシケタール、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド等の過酸化物系ラジカル開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレノトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレノトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾビス系ラジカル開始剤などがある。これらは、单量体の総量に対して好ましくは0.01~20重量%、特に好ましくは0.1~10重量%使用する。

【0053】その他、重合時にブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、メチル2-メルカブトプロピオネット、エチル2-メルカブトプロピオネット、ブチル2-メルカブトプロピオネット、オクチル2-メルカブトプロピオネット、ペンタエリトリットテトラ(2-メルカブトプロピオネット)、エチレングリコールジ(2-メルカブトプロピオネット)、グリセリントリ(2-メルカブトプロピオネット)等のメルカブタン類、クロロホルム、プロモホルム、四臭化炭素等のハログン化炭化水素等のラジカル重合分子量調整剤を使用することもできる。これらの分子量調整剤は、单量体の総量に対して0~3重量%使用されるのが好ましい。

【0054】水性懸濁重合を実施する場合には、部分ケン化ポリビニルアルコール、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩、ポリメタクリル酸及びそのアルカリ金属塩等の水溶性高分子分散剤、磷酸カルシウム、ヒドロキシアバタイト、磷酸マグネシウム、ビロ磷酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、疎水性シリカ等の難溶性無機分散剤を用いることができる。分散剤は、水溶性高分子分散剤の場合は水性媒体に対して0.0001~5重量%、難溶性無機分散剤の場合は水性媒体に対して0.01~1.5重量%使用するのが好ましい。

【0055】ところで、ポリエステル樹脂をバインダー樹脂に使用したトナーは高温時における帶電量変化や帶電立上りが遅い等があり、複写する場合において環境変動を受け帶電量不足による濃度低下かぶりが発生する、といった不都合が報告されている。帶電立上りが遅いことは地汚れの原因になったりする。従って、これらの課題を防止し鮮明な画像を得る事が必要かつ不可欠である。

【0056】こうしたことから、本発明トナーにおいては、バインダー樹脂(ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂にビニル樹脂をブレンドしたもの)として、Tgが

50~65°C、酸価が1~5 mg KOH/g、好ましくは1~3 mg KOH/g、水酸基価が30~80 mg KOH/g、好ましくは30~60 mg KOH/gのものを用いるのが有利である。バインダー樹脂のTgはDSC曲線において吸熱ピークが50~65°Cの範囲にあるのが良い。Tgが50°Cより低いとトナーが保存時固化してしまうことがあり、65°Cより高いと低温定着性が満足しにくくなる。特に最近は消費電力を低くおさえる為、低温定着のバインダーを望む傾向に有るので保存性が確保できればよりTgは低温が好ましい。

【0057】また、帶電に関しては、環境変動を極力押さえる為には気中の水分を吸着しにくいバインダー樹脂を選択することが望ましい。このため、本発明で此の度使用したノボラック型フェノール樹脂は他のポリオール成分に比較し、空気中の水分を吸着しにくく好適であり、5000 ppm以下が可能となり環境安定性が良い。この材料を使用し、酸価を5 mg KOH/g以下、水酸基価30~80 mg KOH/gにする事により更に水分の吸着を防ぐことができ、3000 ppm以下が可能となる。3000 ppm以下の場合は環境安定性は更に良くなる。

【0058】酸価は可能な限り低い方が良いが、ポリエステルの反応上、酸価1以下では合成上むずかしいので範囲として3000 ppm以下を得るには1~5 mg KOH/gとなる。水酸基価もエステル化反応の工業的限界の30 mg KOH/gから80 mg KOH/gに押さえることが望ましい。30 mg KOH/g以下は未確認の領域であり、また、酸価同様、バインダー樹脂含水分量をおさえる為に80 mg KOH/g以下、好ましくは60 mg KOH/g以下が必要である。酸価、水酸基価をそれぞれ適当な範囲にすることにより水分3000 ppm以下が得られる。

【0059】ここで、バインダー樹脂の水分量測定法について説明すれば次のとおりである。まず樹脂を200 μm以下に粉碎し30°C、60%RHの環境下に24時間保存する。この樹脂をカールフィーシャー水分滴定装置の気化装置を用い水分量を測定する。この他必要な帶電量を得る為、帶電調節剤を少なくする効果（安価なトナー）もあわせもつ。

【0060】以上の様にして得られるトナーのバインダー樹脂は、着色剤及び/又は磁性粉並びに必要に応じて、帶電制御剤、その他の添加剤と適宜溶融混合して静電荷像現像用トナーとすることができます。

【0061】本発明における着色剤としてはカーボンブラック、特にBETで測定した比表面積が100~150 m<sup>2</sup>/gでpHが7未満であるものが使用される。トナー中に含まれるカーボンブラックの量は1~50%の範囲で適宜選択して使用される。比表面積はカーボンの粒径の一つの尺度であり、測定値が大きい程粒子径としては小さくなる。バインダー樹脂中に小粒径で均一に分

散させるためには粒子径としては小さいほうが望ましく、比表面積100 m<sup>2</sup>/g以上が必要である。一方、比表面積が150 m<sup>2</sup>/gより大きくなるとカーボン粒子同士の凝集体が発生しやすくなり、トナー中の分散粒子径としては大きくなってしまう。また、カーボンブラックのpHはカーボン表面に存在する酸素化合物の影響であり、本発明で使用するバインダー樹脂に対しては、相溶性を高める効果がある。従って本発明で使用するカーボンブラックについては酸素化合物を含んでいなければならぬ、pHとしては酸性つまり7未満、好ましくは6以下となる。

【0062】帶電制御剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体等を使用することができ、通常、トナー中に0~20重量%使用する。

【0063】離型剤としては融点が70°C~170°Cにあるワックスが用いられる。離型剤の具体例としては、カルナバワックス、モンantanワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢ビ共重合体などがあげられる。これらはトナー中に1~10重量%の範囲で加えられる。

【0064】ワックスを加える事は離型性を与え、ホットオフセットは確実に向上するが、一方樹脂との相溶性に問題があり、量が増すに従い現像性が悪くなる。またキャリアとのスペントも起こるので、帶電量不足、帶電不安定が発生する。この為ワックスは極力少ない方が好ましいが、キャリアスペント化や帶電量不足等を発生させる事なく離型性を得ることができる。

【0065】使用するワックスの粒径を100 μm以下として混練時、高剪断エネルギーで混練する事によりトナー中のワックスが2 μm以下となることがわかった。2 μm以下になる事によりトナー中に10%加えても上記のワックスによる副作用は起る事なく離型性の効果は得られる。なお、粒径2 μm以下のワックスはトナーの断面をTEM写真で確認する事により行なった。

【0066】その他の添加剤としては、シリカ粉末、疎水性シリカ粉末、ポリオレフィン、パラフィンワックス、フルオロカーボン化合物、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩等を使用することができ、これらは通常、トナー中に0.1~5重量%使用される。

【0067】本発明トナーは乾式一成分系現像剤及び二成分系現像剤のいずれにも使用できる。一成分系現像剤の場合の磁性体としては、フェライト、マグネタイトなどをはじめとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す元素を含む合金、あるいは化合物又は強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになった合金、例えばマンガン-銅-アルミニウ

ムあるいはマンガン-銅-スズなどのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム等を挙げることができる。磁性体は粒径0.3～30μmの微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、トナー中20～70重量%、好ましくは40～70重量%が望ましい。

【0068】一成分磁性トナーの調整あるいはクリーニング性を良好にするためトナー中に添加される磁性体の粒径は0.1μm以下でバインダー樹脂中に好ましくはワックスと共に微分散される。投入する磁性体は0.1μm以下を使用するが、今までの事例をみると、磁性体は0.1μm以下を使用しても十分微分されず凝集体となり、TEM観察する限り0.1～1μmが通常の分散状態であった。しかし、樹脂(ポリエステル樹脂)の粘性及び混練時の高エネルギーせん断により磁性体が十分分散される条件となった。一成分磁性トナーにおける磁性体の含有量は、トナー中20～70重量%、好ましくは40～70重量%である。

【0069】二成分系現像剤におけるトナーとしては一般に用いられているのと同様に、着色剤、接着樹脂及び荷電制御剤を主成分としたもので構成される。

【0070】本発明に係るトナー組成物をカスケード現像法、磁気ブラシ現像法などによって使用するためには、該組成物は、重量百分率であらわした平均粒度が約30μm以下でなければならず、最適結果を生むためにはこの平均粒度が約4～20μmの間にあることが望ましい。粉末雲現像法において使用するためには1μmよりもわずかばかり小さい粒径のものが望ましい。

【0071】カスケード現像法、磁気ブラシ現像法などで使用される被覆されたキャリア及び被覆されていないキャリアは周知であるが、トナー粉末がキャリア粒子に付着してそれらを包囲するようにキャリア粒子がトナー粉末と密接に接触させられる時に、トナー粉末がキャリア粒子の電荷とは反対極性の電荷を獲得するものであればキャリア粒子は任意の適当な材料で形成されてもよい。従って本発明に係るトナー組成物は、従来の光導電性表面を含んだ任意の適当な静電潜像を帯びた表面上で静電潜像を現像するために通常のキャリアと混合して使用される。

【0072】(トナー製造法)ミクロゲル域の成分を5～20重量%含まれるものを得る方法として、THF不溶解分の分子領域の分子を機械的エネルギーにより切断する方法がある。この方法はTHF不溶解分10～40重量%含まれるポリエステル樹脂と、ビニル樹脂とのバインダー樹脂を、カーボンブラックや帶電制御剤、磁性体、その他の添加剤を混合して機械的剪断エネルギーを与えながら混練する。

【0073】本発明では溶融混練工程の前工程である原材料粉体混合工程、いわゆるプレ混合工程においてあらかじめ小粒径化されたバインダー樹脂を使用する必要が

ある。バインダー樹脂を小粒径化する方法としてはジェット式エアーミル、機械式粉碎機など周知の設備、方法が用いられる。上記の小粒径化したバインダー樹脂を着色剤とを混合する方法としてはVブレンダー、ヘンシェルミキサーなど周知の粉体混合機を使用し前記した配合比率、混合方法にてプレ混合する。

【0074】プレ混合したバインダー樹脂およびその他の原材料をさらに小粒径化し均一に分散させるため溶融混練を行うのが一般的である。混練機としては、熱ロール、加圧ニーダ、ハンバーリーミキサー、一軸又は二軸連続混練機等で、一般的には100～200°Cで混練する。このように混練する場合、機械的剪断エネルギーにより分子が切断される領域がある。これは主に混練時の粘度に支配される。この粘度は10<sup>4</sup>～10<sup>7</sup>ポイズが適当である。この粘度域より低い粘度で混練された場合は、分子は切断されにくくTHF不溶解分がトナー中に残ってしまう。逆に、高い粘度で混練した場合は他の材料と分散しないことに加え、機械の負荷が大きく機械破損につながるケースもてくる。分子切断は重量平均分子量でおよそ1×10<sup>6</sup>付近以上の網目構造をもつ高分子が切断されることによると考えられる。混練前後の分子量分布をみると約1×10<sup>4</sup>以下の分子量域は変化していない。この分子の切断は合成で得ることは難しい。

【0075】トナー特性としてこの範囲の分子量はホットオフセット、フィルミングに効果がある。しかしその反面、粉碎性、定着性には不利な方向にはたらくので、粉碎性、定着性をあげるには混練後の分子量分布を規定することが望ましい。つまり、前記の粘度範囲内で混練しGPCにおいて2000～10000の領域にメインピークを有し、分子量(Mw)10000以下が50～70重量%含有することにより、定着性、粉碎性が向上する。特に分子量(Mw)は低い成分が好ましく、Mwが2000～10000好ましくは2000～4000にメインピークがあるものが良い。

【0076】本発明におけるバインダー樹脂に占めるビニル樹脂が30重量%を越えると耐塩ビマット性が低下し定着性も悪くなる。環境安定性においてはビニル樹脂系、特にスチレンを主体としてアクリル、メタクリル、又はブタジエンとの共重合体が疎水性を増し、ポリエステル単独より環境安定性に効果がある。耐塩ビマット性、帶電環境安定性、定着性を考慮し30重量%以下でビニル樹脂は使われるのがよい。

【0077】混練時の粘度1×10<sup>4</sup>～1×10<sup>7</sup>ポイズはワックス成分を2μm以下に分散するのにも適する。樹脂としてはビニル系樹脂の他、トナー用として使用可能な樹脂(例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂など)も30重量%以下で使用可能である。

【0078】次にさらにポリオレフィンが2μm以下で微分散されているトナーを得る方法について記す。ポリオレフィンワックスの分散性はバインダー樹脂中にミク

ロゲル分が存在することにより非常に良好となる。これはミクロゲル分がレオロジー特性におおきなかかわり大きいがある為である。つまり高分子ポリマーは典型的な粘弾性挙動を示す物質である。ポリエステル又はビニル樹脂の架橋型樹脂分子を切断してできた分岐型構造であり、かつ混練時の貯蔵弾性率G'が大きい。トナーの混練時の温度は100～200°Cの範囲であることが一般的であるが、この範囲においても分岐型構造を有する高分子では流動せず、少なくとも $10^3 \text{ dyne/cm}^2$ 程度の弾性率が維持されていることが知られている（岡小天著「レオロジー入門」p 83、工業調査会発行）。弾性率は物質の凝集力に関するものであり、ポリオレフィンワックスはミクロゲル分を含むトナー相全体からの凝集力をうけた状態で、混練されるため強い剪断がかかり、分散性が良好になる。

【0079】一方、サブピークを含有していない系、つまり線形高分子をバインダー樹脂として使用した場合、一般的な混練条件下においては樹脂が流動をおこし弾性率はゼロに向かうことが知られている。これまでポリオレフィンワックスを使用した発明は、いくつか提案されているが、バインダー樹脂との相溶性が悪く分散不良となるケースがほとんどであった。しかしポリエステル樹脂とビニル樹脂をブレンドしミクロゲル分が含まれた系

は混練に適切な粘弾性挙動を示すことからポリオレフィンワックスが $2\mu\text{m}$ 以下で微分散される。

【0080】本発明で用いられるトナーは、その軟化点が70～85°Cの範囲にあることが望ましい。軟化点が70°Cより低い場合はトナーの保存性が低下し、85°Cを超える場合はトナーの低温定着性が悪化する傾向がみられる。また、流出開始点も軟化点と同じように動き115～135°Cの範囲であるのが望ましい。これら2つの特性は各々に満足して定着性が確保される。ここで軟化点とは島津製作所社製の高架式フローテスター「CF-T-500型」を用いて、測定条件は荷重10kg/cm<sup>2</sup>、ノズルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、昇温速度10°C/分として計測器から算出されるT<sub>s</sub>を軟化点とし、T<sub>t</sub>bを流出開始点とした。

#### 【0081】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。ここでの部は重量基準である。

【0082】表1に実施例、比較例で用いられるポリエステル樹脂組成及びその物性を示し、表2に着色剤の物性を示す。

#### 【0083】

【表1】

ポリエステル樹脂		I	II	III	IV	V	VI
(重量部)	TPA	324	262	324	262	376	376
	DSA	-	89	-	89	-	-
(重量部)	グリコールA	700	-	700	-	-	-
	グリコールC	-	320	-	320	-	-
	グリコールD	-	-	-	-	940	940
架橋剤	オキシアルキレン エーテル	300	200	300	200	-	-
	(液体量)	(7.2)	(5.0)	(7.2)	(5.0)	-	-
	トリメチロール プロパン	-	-	-	-	60	60
物性	体積平均粒径	1.5mm	3.2mm	7.5μm	15.0μm	8.0μm	4.2mm
	Tg (%)	60	56	60	56	60	60
	酸価	3.0	1.8	3.0	1.8	2.5	2.5
	水酸基価	45	65	45	65	70	70
	水分 (ppm)	2800	2800	2800	2800	4500	4500
	THF不溶解分 (%)	25	15	25	15	35	35
備考				レジンI の小粒径 化品	レジンII の小粒径 化品	レジンVI の小粒径 化品	

: ポリエステル樹脂I、IIの粒径はレーザー回折法にて測定した。

: ポリエステル樹脂III、IVの粒径は小孔透過法にて測定した。

: 酸価及び水酸基価はJIS K0070にて測定した。

: ガラス転移点 (Tg) の測定はASTM D3418-82に規定の方法 (DSC法) にて測定した。

#### 【0084】(表1に示した原料の略称)

- (1) グリコールA : ポリオキシプロピレン (2, 2)  
-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン  
(水酸基価 315)
- (2) グリコールC : ポリ (オキシエチレン-プロピレン) -ビス-(4-ヒドロキシフェニル) メタン (水酸基価 320)

(3) グリコールD : ポリオキシプロピレン (3, 2)

-2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン  
(水酸基価 275)

(4) TPA : テレフタル酸

(5) DSA : ドデセニル無水コハク酸

【0085】

【表2】

カーボンブラック		①	②
物性	比表面積 ( $m^2/g$ )	140	120
	粒径 (nm)	24	24
	揮発分 (wt %)	5	1.5
	pH値	2	8

: 比表面積は窒素吸着法(BET法)にて測定した。

: 粒子径は電子顕微鏡法にて測定した。

: 挥発分は950°Cで一定時間加熱した時の減量分である。

#### 【0086】

##### 実施例1~8及び比較例1~3

バインダー樹脂	表1に示すポリエステル樹脂I~IV	100部
着色剤	表2に示すカーボンブラック①、②	10部
帯電制御剤	サリチル酸誘導体亜鉛塩	4部
離型剤	カルナバ系ワックス	5部

上記原材料処方にて、表3に示す製造方法でスーパーMキサーにて粉体混合し、二本ロールにて溶融混練し、ついで冷却後ハンマーミルを用いて粗碎し、ジェット式エアー粉碎機で微粉碎、その後分級することにより平均粒径11μmのトナーを得た。また、各評価は以下の方法で行い、評価基準を、◎：さらに優れる、○：良好、△：改善効果なし、×：悪化、のようにした。

【0087】(画像評価方法)粒径10~11μmにそろえたトナー50部とEFV200/300(日本鉄粉社製)950部とを混合し充分振り混ぜて現像剤とした。この現像剤を用い高速複写機(リコー社製FT8200)を用いて画像評価を実施する。

(最低定着温度)未定着画像を画像形成装置(定着部をはずす)により作成し、別に用意した熱ロール定着器に通す。この時、定着ロール温度を任意に変更し定着状態をチェックする。チェックは定着した画像部を綿でこす

り、綿がトナーで汚れない温度を定着温度とする。  
(ホットオフセット温度)画像形成装置にて画像形成する際、熱ロールに付着したトナーを白紙ペーパーで通紙し、通紙ペーパー上のトナー汚れの有無でチェックする。判定はトナー汚れが確認されなかった上限の熱ロール温度で表した。

(帯電環境安定性)高温高湿(30°C、90%RH)の帯電と低温低湿(10°C、30%RH)の帯電とを比較し変動中で評価する。

(トナー粉碎性)混練したトナーをハンマーミルで粗粉碎しジェット式エアーで微粉碎した。この時、体積平均粒径10μmを得るために必要な供給量を測定し粉碎性の指標とした。吐出エア圧力は5.0kg/cm<sup>2</sup>とした。

#### 【0088】

##### 【表3】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
使用材料	バインダー樹脂	V	III	III	IV	III	IV+II	VI	II
	着色剤	②	②	②	①	①	①	②	②
混合条件	ブレ混合比率 (樹脂:着色剤)	10:1	10:1	10:1	10:1	5:1	2:1	10:1	10:1
	マスター・バッチ として使用						○		
混練条件	混練温度 (°C)	130	120	130	140	130	140	160	170
	混練時間 (分)	30	20	30	30	30	30	20	30
混練トナー物性	メインピークの分子量	8000	8100	8100	6000	8000	6000	8000	6000
	分子量 10000 以下 (%)	49	47	51	65	52	65	45	49
	THF 不溶解分 (%)	0	0	0	0	0	0	0	5
	ミクロゲル分 (%)	10	10	10	15	10	15	30	20
	軟化点 (°C)	67	71	69	65	68	65	82	84
	流出開始点 (°C)	124	128	127	125	125	125	140	146
	最低定着温度 (°C)	140	185	130	125	135	135	155	160
	ホットオフセット ト発生温度 (°C)	240	245	255	245	245	240	230	240
	帶電環境安定性	○	○	○	○	○	○	△	○
	粉碎性 (kg/H)	19	20	20	22	20	22	17	13
画像品質	かぶり	○	○	○	◎	◎	◎	△	△

\* ブレ混合比についてはマスター・バッチを使用する条件の場合は指定された比率にてマスター・バッチ用ブレ混合を行う。その後、同一組成の通常粒径の樹脂(カッコ内記載)を使用しトナー処方量にてブレ混合を行う。

\* ミクロゲル分とはTHF不溶解分を含まない状態での分子量  $1 \times 10^7$  以上の含有率を示す。

【0089】表3の結果より、実施例1～6は定着性、ホットオフセット性、粉碎性、帯電環境安定性、画像品質のバランスがよいことが判る。これに対し、小粒径バインダー樹脂を使用しなかった比較例1、2はカブリが生じ、またミクロゲル分が多く定着温度が高い。

【0090】実施例7、8及び比較例3

実施例3においてバインダー樹脂100部のうち25部を表4に示すビニル樹脂(A)に変更した以外は全く同様にして現像用トナーを作成した。このトナーについて実施例3と同様な評価を行なった。結果を表5に示す。

【0091】

【表4】

スチレン	500 g
n-BMA	200 g
ジビニルベンゼン	5.0 g
BPO	20 g
イオン交換水	1500 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	10 g
反応温度	90°C
ガス	N2

【0092】

【表5】

		実施例7	実施例8	比較例3
使用材料	バインダー樹脂	II	III	VI
	ビニル樹脂	A	A	A
	着色剤	②	①	②
混合条件	プレ混合比率（樹脂：着色剤）	10:1	10:1	10:1
	マスター・バッチとして使用			
混練条件	混練温度 (°C)	130	130	160
	混練時間 (分)	30	30	20
トナー 物性	メインピークの分子量	6500	8000	6000
	分子量 10000以下 (%)	50	52	45
	THF不溶解分 (%)	0	0	0
	ミクログル分 (%)	5	10	27
	軟化点 (°C)	76	68	80
	流出開始点 (°C)	125	125	140
画像品質	最低定着温度 (°C)	130	130	155
	ホットオフセット発生温度 (°C)	225以上	255	235
	帯電環境安定性	○	○	△
	粉砕性 (kg/H)	20	20	17
画像品質	かぶり	○	◎	△

【0093】

## 【発明の効果】

(1) 請求項1に記載した粒径のバインダー樹脂を使用することにより、樹脂中に着色剤が小粒径で均一に分散

した画像品質に優れるミクロ顔料分散型トナーを得るこ  
とができる。

(2) 請求項2に記載したバインダー樹脂を使用し、かつトナー中にレジンTHF不溶解分を含有せず、ミクロ

ゲル分を5～20%含有することにより、低温定着性とホットオフセット性が向上した定着温度領域の広いトナーを得ることができる。

(3) 請求項3に記載したバインダー樹脂を使用することにより、上記(2)の効果はより向上したものとなる。

(4) 請求項4に記載したバインダー樹脂を使用することにより、低温定着とホットオフセットの温度幅の広いトナーを得ることができる。

(5) 請求項5に記載した着色剤を使用することにより、上記(1)の効果をより向上したものとなる。

(6) 請求項6に記載した混合比率を実施した製造されたトナーは、上記(1)の効果をより向上させることができる。

(7) 請求項7に記載した方法でトナーを製造することにより、上記(1)～(6)の効果をよりいっそう効率よく得ることができる。

